PASENT COOPERATION TREAT

From the	INTERNAT	TIONAL	BUREAU
----------	-----------------	--------	--------

PCT	То:
NOTIFICATION OF ELECTION (PCT Rule 61.2)	United States Patent and Trademark Office Washington, D.C.
Date of mailing: 13 December 1993 (13.12.93)	in its capacity as elected Office
International application No.: PCT/EP93/00903	Applicant's or agent's file reference: 0050/43168
International filing date: 14 April 1993 (14.04.93)	Priority date: 23 April 1992 (23.04.92)
Applicant: SCHADE, Christian et al	
1. The designated Office is hereby notified of its election made X in the demand filed with the International Preliminary 15 October 19	y Examining Authority on: 93 (15.10.93) national Bureau on:
The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer: A. Sinha

Telephone No.: (41-22) 730.91.11

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35



PATENT	COOPERATION	TREA

PCT

NOTIFICATION CONCERNING **DOCUMENT TRANSMITTED**

United States Patent and Trademark Office Washington, D.C.

From the INTERNATIONAL BUREAU

Date of mailing: 27 September 1994 (27.09.94)	in its capacity as elected Office
International application No.: PCT/EP93/00903	International filing date: 14 April 1993 (14.04.93)
Applicant: BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al	

The International Bureau transmits herewith the following documents and number thereof: copy of the English translation of the international preliminary examination report (Article 36(3)(a))

> The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland

Authorised officer:

B. Fitzgerald

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Telephone No.: (41-22) 730.91.11



F	INITEDALATIONAL	01105411
From the	INTERNATIONAL	. BUREAU

To: **PCT NOTIFICATION CONCERNING United States Patent and Trademark DOCUMENT TRANSMITTED** Office Washington, D.C. Date of mailing: in its capacity as elected Office 17 June 1994 (17.06.94) International application No.: International filing date: PCT/EP93/00903 14 April 1993 (14.04.93) Applicant: BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al The International Bureau transmits herewith the following documents and number thereof: copy of the international preliminary examination report and annexes (Article 36(3)(a))

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland

Authorised officer:

I. Britel

Telephone No.: (41-22) 730.91.11

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

PATENT COOPERATION TREAT

PCT TRANSLATION INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 0050/43168	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)			
International application No.	International filing date (day/month/year) Priority date (day/month/year)			
PCT/EP 93/00903	14/04/1993 23/04/1992			
International Patent Classification (IPC) or				
	C08F220/04			
Applicant	0001 2207 04			
BASF AKTIENGESELLSCHA	AFT et al.			
This international preliminary exa and is transmitted to the applicant	umination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority according to Article 36.			
2. This REPORT consists of a total of	of 4 sheets.			
This report is also accomparinternational preliminary ex	nied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings amended during amination and/or containing rectifications made before this Authority.			
These annexes consist of a total or	f 6 sheets.			
3. This report contains indications re	elating to the following items:			
I X Basis of the report				
II Priority				
·				
III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability				
<u> </u>				
	Reasoned statement with regard to novelty, inventive step or industrial applicability: citations and explanations supporting such statement			
VI Certain documents c	VI Certain documents cited			
VII Certain defects in the	e international application			
VIII Certain observations				
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			
	•			
Date of submission of the demand	Date of completion of this report			
15/10/1993	13.05.94			
Name and mailing address of the IPEA/	E P Authorized officer			
Facsimile No.	Telephone No.			

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

Intermonal application No.
PCT/EP93/00903

I. Basis of the report				
1. This report has been drawn on the basis of:				
the internationa	al application as originally fi	ied.		
the description,	, pages <u>1,2,4,6-20</u>	, as originally filed,		
		, filed with the demand,		
	pages 1a, 3, 5	, filed with the letter of 14.03.94 ,		
	pages	, filed with the letter of ,		
X the claims,	pages 8(Part II),9	, as originally filed,		
	pages	, as amended under Article 19,		
	pages	, filed with the demand,		
	pages 1-7,8(Part I)	, filed with the letter of 14.03.94 ,		
	pages	, filed with the letter of,		
the drawings,	sheets/fig	, as originally filed,		
	sheets/fig	, filed with the demand,		
	sheets/fig	, filed with the letter of,		
	sheets/fig	, filed with the letter of,		
2. The amendments have resul	ted in the cancellation of:	pages:		
		sheets of drawings/figures No.:		
	established as if (some of) th closure as filed, as indicated	e amendments had not been made, since they have been considered in the Supplemental Box.		
4. Additional observations, if	necessary:			
	,			
II. Priority				
1. This report has been established as if no priority had been claimed due to the failure to furnish within the prescribed time				
· ·	limit the requested:			
copy of the earlier application whose priority has been claimed. translation of the earlier application whose priority has been claimed.				
2. This report has been established as if no priority had been claimed due to the fact that the priority claim has been found				
invalid.				
Thus for the purposes of this report, the international filing date indicated above is considered to be the relevant date.				



International application No.
PCT/EP 93/00903

v.	Reasoned statement under Article 35 citations and explanations supportin	5(2) with regard to novelty, g such statement	inventive step or industrial app	licability; •
1.	STATEMENT			
	Novelty (N)	Claims	1-9	YES
		Claims		NO
	Inventive Step (IS)	Claims		YES
		Claims	1-9	NO NO
	Industrial Applicability (IA)	Claims	1-9	YES
		Claims		NO

2. CITATIONS AND EXPLANATIONS

1. As indicated on page 1, lines 18-25 of the application, EP-A-0 328 725 discloses copolymers produced from olefinically unsaturated carboxylic acids such as (meth)acrylic acid, maleic acid or maleic anhydride and hydrophobic comonomers such as (meth)acrylic acid esters, α -olefins with 2-12 C atoms or vinyl ethers. These copolymers are common thickening agents or viscosity regulators.

The use of similar copolymers for the same purpose (claims 1-7) cannot be considered to involve an inventive step (PCT Article 33(3)), especially as the principle of carrying out a lipophilic modification via longer-chain olefins was already suggested in this document, and the present claims 1-7 simply use longer alkenes.

2. The principle of building thickening or dispersing agents from olefinically unsaturated mono- or dicarboxylic acids and lipophilic comonomers is known from EP-A-0 335 624. An inventive step cannot be recognized in the selecting of new lipophilic comonomers that satisfy the principle disclosed in the prior art document but are not explicitly mentioned therein. The newly selected comonomers also incorporate lipophilic regions in the copolymer.

VERTRAG ÜFER DIE INTERNATIONALE ZUSA AUF DEM GEBIET DES PATENTWESS. MENARBEIT

Absender:

DIE MIT DER INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN PRÜFUNG BEAUFTRAGTE BEHÖRDE

Αn

BASF AG

Patentabteilung ZDX - C 6 D-67056 LUDWIGSHAFEN

ALLEMAGNE

Patentabteilung 1 6. MAI 1994

PCT 82KSIB

MITTEILUNG ÜBER DIE ÜBERSENDUNG DES INTERNATIONALEN VORLÄUFIGEN PRÜFUNGSBERICHTS

(Regel 71.1 PCT)

Absendedatum (Tag|Monat|Jahr)

1 3, 65, 94

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts

0050/43168

WICHTIGE MITTEILUNG

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/00903

Internationales Anmeldedatum (Tag|Monat|Jahr) 14/04/1993

Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)

23/04/1992

Anmelder

BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.

- Dem Anmelder wird mitgeteilt, daß ihm die mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde hiermit den zu der internationalen Anmeldung erstellten internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, gegebenfalls mit den dazugehörigen Anlagen, übermittelt.
- Eine Kopie des Berichts wird gegebenfalls mit den dazugehörigen Anlagen dem Internationalen Büro zur Weiterleitung an alle ausgewählten Ämter übermittelt.
- Auf Wunsch eines ausgewählten Amts wird das Internationale Büro eine Übersetzung des Berichts (jedoch nicht der Anlagen) ins Englische ansertigen und diesem Amt übermitteln.

ERINNERUNG

Zum Eintritt in die nationale Phase hat der Anmelder vor jedem ausgewählten Amt innerhalb von 30 Monaten ab dem Prioritätsdatum (oder in manchen Ämtern noch später) bestimmte Handlungen (Einreichung von Übersetzungen und Entrichtung nationaler Gebühren) vorzunehmen (Artikel 39 (1)) (siehe auch die durch das Internationale Büro mit Formblatt PCT/IB/301 übermittelte Information).

lst einem ausgewählten Amt eine Übersetzung der internationalen Anmeldung zu übermitteln, so muß diese Übersetzung auch Übersetzungen aller Anlagen zum internationalen vorläufigen Prüfungsbericht enthalten. Es ist Aufgabe des Anmelders, solche Übersetzungen anzusertigen und den betroffenen ausgewählten Ämtern direkt zuzuleiten.

Weitere Einzelheiten zu dem maßgebenden Fristen und Erfordernissen der ausgewählten Ämter sind Band II des PCT-Leitfadens für Anmelder zu entnehmen.

Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde

Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. (+49-89) 2399-0, Tx: 523656 epmu d Fax: (+49-89) 2399-4465

Bevollmächtigter Bediensteter

Certane Le Bolloch

Formblatt PCT/IPEA/416 (Juli 1992) P20475 (20/10/1993)

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWICKS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

REC'D . 1 6 JUN 1994

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts	WEITERES siehe Mitteilung über die Übersendung des internation			
0050/43168	VORGEHEN	vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)		
Internationales Aktenzeichen	Internationales Anmelde	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)		
PCT/EP 93/00903	(TagjMonatiJahr) 14/04/1993	23/04/1992		
Internationale Patentklassifikation (IPK) od				
,	C08F220/04	•		
Anmelder				
BASF AKTIENGESELLSCHAFT	et al.			
 Der internationale vorläufige Prüft Behörde erstellt und wird dem Ann 		mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten ibermittelt.		
2. Dieser BERICHT umfaßt insgess	amt Blätter.			
	internationalen vorläufiger	nandelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder n Prüfung geändert wurden und/oder von dieser Behörde vorge-		
Diese Anlagen umfassen insgesamt	1 <u>6</u> Blätter.			
3. Dieser Bericht enthält Angaben un	d die entsprechenden Seite	en zu folgenden Punkten:		
. I X Grundlage des Berichts				
III Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit				
IV Mangelnde Einheitlichk	eit der Erfindung			
	V Regründete Feststellung hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung			
VI Bestimmte angeführte U	Unterlagen .			
VII Bestimmte Mängel der	internationalen Anmeldun	ng		
VIII Bestimmte Bemerkunge	en zur internationalen Ant	meidung		
·				
Datum der Einreichung des Antrags		Datum der Fertigstellung dieses Berichts		
Ü				
15/10/1993		3 € 6 € 6 € 6 € 6 € 6 € 6 € 6 € 6 € 6 €		
	•			
Name und Postanschrift der mit der interna Prüfung beauftragten Behörde	ationalen vorläufigen	Bevollmächtigter Bediensteter		
Europäisches Patentamt		When Siese-		
D-80298 München Tel. (+49-89) 2399-0, Tx: 52 Fax: (+49-89) 2399-4465	23656 epmu d	W. Sieber		

INTERNATIONALER VORDAUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

1. Dieser Bericht wur	de erstellt auf der Grundlage	
[] der interna	tionalen Anmeldung in der ursprünglich	eingereichten Fassung.
[x] der Beschre	Seite/nSeite/n la,3,5,	, in der ursprünglich eingereichten Fassung. , eingereicht mit dem Antrag. , eingereicht mit Schreiben vom 14.03.94 , eingereicht mit Schreiben vom
(x) der Ansprüc	Nr Nr. 1-7,8 (Teil I)	, in der ursprünglich eingereichten Fassung, in der nach Artikel 19 geänderten Fassung, eingereicht mit dem Antrag, eingereicht mit Schreiben vom 14.03.94, eingereicht mit Schreiben vom
[] der Zeichnu	Blatt/Abb. Blatt/Abb.	, in der ursprünglich eingereichten Fassung, eingereicht mit dem Antrag, eingereicht mit Schreiben vom, eingereicht mit Schreiben
		vom ig geworden: Seite/n:
angegebenen G		en) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den er den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich
4. Etwaige zusätzlich	e Bemerkungen:	

INTERNATIONALER VORLAUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

	· ·	hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit u Erläuterungen zur Stützung dieser Feststellung	nd der
1.	PESTSTELLUNG		
		Ansprüche 1-9	
		AnsprücheAnsprüche 1-9	
	Gewerbliche Anwendbarkeit		JA NEIN

2. UNTERLAGEN UND ERLÄUTERUNGEN

- 1. EP-A-0 328 725 auf Seite 1, Zeilen 18-25 der Anmeldung offenbart Copolymerisate aus olefinisch ungesättigten Carbonsäuren wie (Meth)Acrylsäure, Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid und hydrophoben Comonomeren wie (Meth)Acrylsäureestern, α-Olefinen mit 2-12 C-Atomen oder Vinylethern. Diese Copolymerisate sind übliche Verdickungsmittel oder Viskositätsregler.

 In der Verwendung von ähnlichen Copolymerisaten zu dem gleichen Zweck (Ansprüche 1-7) kann aber keine erfinderische Tätigkeit gesehen werden (Art.33(3) PCT), zumal das Prinzip, eine lipophile Modifizierung über längerkettige Olefine durchzuführen, bereits in diesem Dokument nahegelegt wird, und in den vorliegenden Ansprüchen 1-7 lediglich noch längere Alkene eingesetzt werden.
- 2. Das Prinzip, Verdickungs- oder Dispergiermittel aus olefinisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren und lipophilen Comonomeren aufzubauen, ist aus EP-A-0 335 624 bekannt. Es kann keine erfinderische Tätigkeit darin

gesehen werden, neue lipophile Comonomere auszuwählen, die das in der Entgegenhaltung offenbarte Prinzip erfüllen, dort aber nicht wörtlich genannt werden. Auch die neu ausgewählten Comonomeren bauen lipophile Bereiche in das Copolymere ein.

In der EP-A-0 335 624 sind als Verdicker geeignete oberflächen-aktive Polymere beschrieben, die zu 0,5 bis 50 Gew.-% aus ionischen, nichtionischen oder ampholytischen α , β -ungesättigten Monosmeren bestehen, welche mindestens eine aliphatische oder araliphatische lipophile Gruppe mit $C_8-C_{30}-C$ -Atomen tragen, und zu 40-99 Gew.-% aus weiteren nicht lipophilen α , β -ungesättigten Monomeren. Bei den lipophilen Monomeren handelt es sich überwiegend um ionische Monomere, daneben auch um nichtionische 10 (Meth) acrylester oder um Allyletherverbindungen.

15

20

25

30

35 -

40

- (3) ein- oder mehrfach ungesättigte C_{θ} bis C_{30} -Alkohole sowie deren Estern mit gesättigten C_{1} bis C_{4} -Monocarbonsäuren,
- 5 (4) der $(C_3-$ bis $C_{30}-$ Alkyl) vinylether, welche bis zu 25 Alkylenoxid-Einheiten eingebaut enthalten können, und
 - (5) end- und mittelständiger C₁₆- bis C₃₀-Alkene,

10

- C) 0 bis 49,9 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomerer und
- D) 0 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen mit mindestens zwei olefinisch ungesättigten Gruppen im Molekül als Vernetzer,

als Verdickungs- oder Dispergiermittel gefunden.

- 20 In einer bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäß verwendete Copolymerisat aufgebaut aus
 - A) 75 bis 99,45 Gew.-%, insbesondere 94 bis 98,9 Gew.-% der Carbonsäure-Komponente A,

25

- B) 0,5 bis 24,95 Gew.-%, insbesondere 1 bis 5,9 Gew.-% der langkettigen Verbindungen mit isolierten C-C-Mehrfachbindungen B,
- 30 C) 0 bis 24,45 Gew.-%, insbesondere 0 bis 4,9 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomerer und
 - D) 0,05 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 2,5 Gew.-% der Vernetzer-Komponente D.

35

Als Komponente A eignen sich vor allem Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäureanhydrid, daneben aber auch Crotonsäure, 2-Pentensäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure.

40

Unter langkettigen Verbindungen mit isolierten C-C-Mehrfachbindungen B sind solche mit isolierten acetylenischen Dreifachbindungen und insbesondere solche mit isolierten olefi-

wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure oder Buttersäure. Beispiele für (3) sind Oleylalkohol und Oleylacetat.

Ebenfalls gut geeignet als Komponente B sind Öle natürlichen Ursprungs, insbesondere Öle pflanzlichen Ursprungs, sowie natürliche Wachse und tierische Talge, Fette und Schmalze, welche die genannten Verbindungen (1) bis (3) enthalten. Geeignete Beispiele hierfür sind Kokos-, Palmkern-, Palm-, Erdnuß-, Soja-, Rüb-, Sonnenblumen-, Igoba-, Oliven-, Sesam-, Baumwollsamen-, Lein-, Distel-, Mais-, Ricinus- oder Fischöl.

Als langkettige Alkylvinylether (4), welche bis zu 25, vorzugsweise bis zu 10, insbesondere bis zu 7 Alkylenoxid-Ein
15 heiten, z.B. Ethylenoxid-, Propylenoxid- oder ButylenoxidEinheiten oder Mischungen hieraus, eingebaut enthalten können, sind beispielsweise n-Octylvinylether, 2-Ethylhexylvinylether, n-Nonylvinylether, iso-Nonylvinylether, n-Decylvinylether, n-Dodecylvinylether, n-Tridecylvinylether, iso
20 Tridecylvinylether, n-Tetradecylvinylether, n-Hexadecylvinylether, n-Octadecylvinylether, n-Eicosylvinylether oder
Octadecyl-heptaethylenoxy-vinylether zu nennen. Besonders
bevorzugt werden (Cio- bis C25-Alkyl)vinylether.

Als langkettige end- und mittelständige Alkene (5) eignen sich insbesondere endständige C_{16} - bis C_{24} -Alkene (α -Olefine). Beispiele für (5) sind 1-Hexadecen, 1-Octadecen, 1-Eicosaen, 1-Tetracosen sowie C_{20}/C_{24} - und C_{20}/C_{30} -Gemische oder -Schnitte der entsprechenden Olefin-Fraktionen.

30

Als weitere copolymerisierbare Monomere C zur geringfügigen Modifizierung der erfindungsgemäß verwendeten Copolymerisate eignen sich beispielsweise N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, C₁- bis C₁₈-Alkyl (meth) acrylate, z.B. Methyl (meth) - acrylat, Ethyl (meth) acrylat oder Stearyl (meth) acrylat, (Meth) Acrylamid oder N-(C₁- bis C₁₈-Alkyl) (meth) acrylamide, z.B. N,N-Dimethyl (meth) acrylamid, N-tert.-Butyl (meth) acrylamid oder N-tert.-Octyl (meth) acrylamid, Vinylester von C₁-C₁₈-Carbonsäuren, z.B. Vinylacetat, Vinylpropionat, Versaticsäurevinylester, Hydroxyalkylenmono (meth) acrylester mit zwei bis sechs Kohlenstoffatomen in der Alkylenkette oder (Meth) acrylester von Polyethylenglycolmonomethyl- und

Patentansprüche

1.	Verwendung von Copolymerisaten,	, erhältlich durch radika-
5	lisch initiierte Polymerisation	n von

- A) 50 bis 99,9 Gew.-% einer olefinisch ungesättigten C_3 bis C_5 -Monocarbonsäure, einer olefinisch ungesättigten C_4 bis C_8 -Dicarbonsäure oder ihres Anhydrids oder einer Mischung solcher Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydride mit
- B) 0,1 bis 50 Gew.-% einer oder mehrerer langkettiger Verbindungen mit isolierten C-C-Mehrfachbindungen aus der Gruppe
 - (1) ein- oder mehrfach ungesättigter C₈- bis C₃₀-Monocarbonsäuren, welche zusätzliche Hydroxylgruppen tragen können, sowie deren Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalzen, Alkylestern, Amiden, Sorbitanestern, Glycerinestern oder Polyglycerinestern,
 - (2) ein- oder mehrfach ungesättigter aliphatischer C_8 bis C_{30} -Amine,
 - (3) ein- oder mehrfach ungesättigter C_8 bis C_{30} -Al-kohole sowie deren Estern mit gesättigten C_1 bis C_4 -Monocarbonsäuren,
 - (4) der $(C_8-$ bis $C_{30}-$ Alkyl) vinylether, welche bis zu 25 Alkylenoxid-Einheiten eingebaut enthalten können, und
- 35 (5) end- oder mittelständiger C_{16} bis C_{30} -Alkene,
 - C) 0 bis 49,9 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomerer und

40

10

15

20

25

- D) 0 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen mit mindestens zwei blefinisch ungesättigten Grupben im Molekül als Vernetzer,
- 5 als Verdickungs- oder Dispergiermittel.
 - Verwendung von Copolymerisaten nach Anspruch 1, welche erhältlich sind durch radikalisch initiierte Polymerisation von
- 10
 A) 75 bis 99,45 Gew.-% der Carbonsäure-Komponente A,
 - B) 0,5 bis 24,95 Gew.-% der langkettigen Verbindungen mit isolierten C-C-Mehrfachbindungen B,
- C) 0 bis 24,45 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomerer und
 - D) 0,05 bis 5 Gew.-% der Vernetzer-Komponente D.
- 3. Verwendung von Copolymerisaten nach Anspruch 1 oder 2, bei deren Herstellung als Komponente A Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäureanhydrid verwendet wurden.
- 25 4. Verwendung von Copolymerisaten nach den Ansprüchen 1 bis 3, bei deren Herstellung als Komponente B eine oder mehrere langkettige Verbindungen mit isolierten olefinischen Doppelbindungen aus der Gruppe
- 30 (1) ein- bis vierfach ungesättigter C_{14} bis C_{24} -Mono-carbonsäuren sowie deren Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalzen, C_{1} bis C_{4} -Alkylestern, Glycerinestern oder Polyglycerinestern,
- 35 (2) ein- bis vierfach ungesättigter aliphatischer primärer C_{14} bis C_{24} -Amine,
- (3) ein- bis vierfach ungesättigter primärer C₁₄- bis C₂₄-Alkonole sowie deren Estern mit gesättigten

 C:- bis C₄-Monocarbonsäuren,

The state of the state of

15

30

35

- (4) der $(C_{10}$ bis C_{25} -Alkyl) vinylether, welche bis zu 10 Alkylenoxid-Einheiten eingebaut enthalten können, und
- 5 (5) endständiger C_{16} bis C_{24} -Alkene eingesetzt wurden.
- 5. Verwendung von Copolymerisaten nach den Ansprüchen 1 bis
 4, bei deren Herstellung als Komponente D Allylether von
 Pentaerythrit, Trimethylolpropan oder Saccharose mit
 mindestens zwei Allylethereinheiten im Molekül sowie
 Methacrylsäureallylester, Oleyl (meth) acrylat oder Methylenbisacrylamid verwendet wurden.
- Verwendung von Copolymerisaten gemäß Anspruch 1 als Verdickungs- oder Dispergiermittel in kosmetischen Zubereitungen.
- 7. Verwendung von Copolymerisaten gemäß Anspruch 1 als Verdickungs- oder Dispergiermittel in pharmazeutischen Zubereitungen.
- 8. Copolymerisate, erhältlich durch radikalisch initiierte
 25 Polymerisation von
 - A) 50 bis 99,9 Gew.-% einer olefinisch ungesättigten C₃- bis C₅-Monocarbonsäure, einer olefinisch ungesättigten C₄- bis C₈-Dicarbonsäure oder ihres Anhydrids oder einer Mischung solcher Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydride mit
 - B) 0,1 bis 50 Gew.-% einer oder mehrerer langkettiger Verbindungen mit isolierten C-C-Mehrfachbindungen aus der Gruppe
 - (1) ein- und mehrfach ungesättigter C₈- bis C₃₀-Monocarbonsäuren, welche zusätzliche Hydroxylgruppen tragen können, sowie deren Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalzen, C₁- bis C₄-Alkylestern, Glycerinestern oder Polyglycerinestern,

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENAKBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS





INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

	(Artikei 18 sowie Re		Vita Column des Estamationales
Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über d Recherchenberichts (Fo zutreffend, nachstehend	ie Übermittlung des internationalen ormblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit ler Punkt 5
0050/43168	Internationales Anmel		(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)
Internationales Aktenzeichen	(Tag Monat Jahr)	ł	23/04/92
PCT/EP 93/00903	14/04/93		25/04/92
Anmelder			
_	_		
BASF AKTIENGESELLSCHAFT et	al	_,	
Dieser internationale Recherchenbericht wurd Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem	de von der International Internationalen Büro üb	en Recherchenbehörde ei ermittelt	rstellt und wird dem Anmelder gemäß
Dieser internationale Recherchenbericht umf X Darüber hinaus liegt ihm jeweils	aßt insgesamt 2 eine Kopie der in diesem	Blätter. Bericht genannten Unte	erlagen zum Stand der Technik bei.
1. Bestimmte Ansprüche haben sich	als nicht recherchierbar (erwiesen (siehe Feld I).	
2. Mangelnde Einheitlichkeit der Eri	findung (siehe Feld II).		•
Recherche wurde auf der Gründige das a das von	zusammen mit der intern vom Anmelder getrennt dem jedoch keine Er Offenbarungsgehalt von der Internationalen dung der vom Anmelder eing	ationalen Anmeldung ein von der internationalen A eklärung beigefügt war, o der internationalen Anm Recherchenbehörde in d gereichte Wortlaut geneh	Anmeldung vorgelegt wurde, laß der Inhalt des Protokolls nicht über den leldung in der eingereichten Fassung hinausgeht. lie ordnungsgemäße Form übertragen wurde. migt.
	de der Wortlaut von der	Behörde wie folgt festge	setzt
Y wire	d der vom Anmelder ein	gereichte Wortlaut geneh	migt.
wu	rde der Wortlaut nach R	egel 38.2b) in der Feld I	II angegebenen Fassung von dieser Behörde Recherchenbehörde innerhalb eines Monats nach echerchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.
6. Folgende Abbildung der Zeichnungen	ist mit der Zusammenfas	sung zu veröffentlichen:	
	vom Anmelder vorgesc		X keine der Abb.
we	il der Anmelder selbst ke il diese Abbildung die Er	ine Abbildung vorgesch	

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 1) (Juli 1992)

PCT/EP 93/00903

I. KLASSIFIKATION DES	ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehre	ren Klassifikationssymbolen sind alle anzügeben) ⁶	
	tentklassifikation (IPC) oder nach der nationa	en Klassifikation und der IPC	
Int.K1. 5 C08F2	20/04; A61K7/48		
II. RECHERCHIERTE SAC	HGEBIETE		
	Recherchierter	Mindestprüfstoff 7	
Klassifikationssytem		Klassifikationssymbole	
Int.K1. 5	C08F		
		f gehörende Veröffentlichungen, soweit diese rten Sachgebiete fallen ⁸	
III. EINSCHLAGIGE VERO		Acceded to the Continue Talle 12	Det Arrent No 13
Arc Kennzeichnur	g der Veröffentlichung 11, soweit erforderlich i	inter Angabe der mangeblichen Leile	Betr. Anspruch Nr. 13
4. Ol siehe siehe	0 335 624 (MACROCHEM COR tober 1989 e Ansprüche 1,12 e Seite 3, Zeile 1 - Seit e Seite 10, Zeile 36 - Se 	e 7, Zeile 28	1-9
"A" Veröffentlichung, di definiert, aber nicht "E" älteres Dokument, d tionalen Anmeldeda "L" Veröffentlichung, di zweifelhaft erscheine fentlichungsdatum e nannten Veröffentlic anderen besonderen "O" Veröffentlichung, di eine Benutzung, ein bezieht "P" Veröffentlichung, di	en angegebenen Veröffentlichungen 10 : e den allgemeinen Stand der Technik als besonders bedeutsam anzusehen ist as jedoch erst am oder nach dem interna- um veröffentlicht worden ist e geelgnet ist, einen Prioritätsanspruch en zu lassen, oder durch die das Veröf- ner anderen im Recherchenbericht ge- hung belegt werden soli oder die aus einem Grund angegeben ist (wie ausgeführt) e sich auf eine mündliche Offenbarung, e Ausstellung oder andere Maßnahmen er vor dem internationalen Anmeldeda- beanspruchten Prioritätsdatum veröffent- enternationalen Recherche	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem in meldedatum oder dem Frioritätsdatum ver ist und mit der Anmeldung nicht kolidier Verständnis des der Erfindung zugrundel oder der ihr zugrundeliegenden Theorie a "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutur te Erfindung kann nicht als neu oder auf keit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutur te Erfindung kann nicht als auf erfinders ruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlic gorie in Verbindung gebracht wird und die einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derseiben in Veröffentlichung, die Mitglied derseiben Absendedatum des internationalen Recher	röffentlicht worden t, sondern nur zum egenden Prinzips ngegeben ist ng; die beanspruch- erfinderischer Tätig- ng; die beanspruch- cher Tätigkelt be- fentlichung mit hungen dieser Kate- ese Verbindung für Patentfamilie ist
05 /	NUGUST 1993	4 6 08 03	
		,1 6. 08. 93	
Internationale Recherchenbel	örde DPAISCHES PATENTAMT	Unterschrift des bevollmächtigten Bediens CAUWENBERG C.L.	teten

EP 9300903 SA 72824

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

05/0 05/08/93

Patent document cited in search report	Publication date	Paten men	t family iber(s)	Publication date
EP-A-0335624	04-10-89	JP-A-	2028207	30-01-90
	e Official Journal of the Euro			

The use of copolymers of carboxylic acids and long—chain compounds with isolated C—C multiple bonds as thickeners or dispersants

The present invention relates to the use of copolymers of carboxylic acids and long-chain compounds with isolated C-C multiple
bonds, with or without other copolymerizable monomers and crosslinkers, as thickeners or dispersants, eg. in cosmetic or
pharmaceutical preparations, and to cosmetic or pharmaceutical
preparations containing these copolymers. Since some of the copolymers are novel substances, the invention also relates to
these novel copolymers.

15 Conventional thickeners or viscosity regulators are copolymers of olefinically unsaturated carboxylic acids such as (meth)acrylic acid, maleic acid or maleic anhydride and hydrophobic comonomers such as (meth)acrylic esters, α-olefins with 2 - 12 carbon atoms or vinyl ethers such as vinyl methyl ether, with or without small amounts of a crosslinker. Copolymers of these types are described, for example, in EP-A 328 725 (1) and EP-A 435 066 (2).

US—A 3 755 272 (3) discloses copolymers of unbranched α-olefins with 8 - 30 carbon atoms and (meth)acrylic acid. These copolymers are suitable for producing electrodeposition paints, water—soluble surface coatings, floor coverings and textile—treating compositions.

EP-A 047 009 (4) relates to copolymers of 70 - 93% by weight of 30 partly or completely neutralized acrylic acid and 7 - 30% by weight of an α-olefin with 6 - 18 carbon atoms, with or without small amounts of a crosslinker. These copolymers are used as water-absorbing material in the form of, for example, films, fibers or fabrics in the medical and body care sectors. The co-35 polymer is also recommended as flocculartein water treatment.

The thickeners or viscosity regulators disclosed in the prior art have a number of disadvantages. Thus, these compositions are often insufficiently stable to hydrolysis and tend to decompose under the conditions of use. Some of these compositions have a not inconsiderable potential toxicity, which is particularly important for cosmetic use. Moreover the stability of the cosmetic preparations produced with these compositions, in particular of emulsions, is still not optimal, the stability to electrolytes in particular requiring improvement.

It is an object of the present invention to provide novel thickeners and dispersants for cosmetic preparations which no longer have the prior art disadvantages described.

- 5 We have found that this object is achieved by using copolymers which are obtainable by free—radical polymerization of
- A) 50 99.9% by weight of an olefinically unsaturated

 C₃-C₅-monocarboxylic acid, of an olefinically unsaturated

 C₄-C₈-dicarboxylic acid or of its anhydride or a mixture of such carboxylic acids or anhydrides with
 - B) 0.1 50% by weight of one or more long-chain compounds with isolated C-C multiple bonds from the group comprising
- (1) mono— or polyunsaturated C₈—C₃₀-monocarboxylic acids which may have additional hydroxyl groups, as well as their alkali metal and alkaline earth metal salts, alkyl esters, amides, sorbitan esters, glycerol esters or polyglycerol esters,
 - (2) mono— or polyunsaturated aliphatic C₈—C₃₀-amines,
- (3) mono— or polyunsaturated C_8 — C_{30} —alcohols as well as their esters with saturated C_1 — C_4 —monocarboxylic acids,
 - (4) C_8-C_{30} -alkyl vinyl ethers which may contain up to 25 alkylene oxide units incorporated, and
- 30 (5) terminal and internal C₁₃-C₃₀-alkenes,
 - C) 0 49.9% by weight of other copolymerizable monomers and
- D) 0 10% by weight of one or more compounds with at least two olefinically unsaturated groups in the molecule as cross-linkers,

as thickeners or dispersants.

- 40 In a preferred embodiment, the copolymer used according to the invention is composed of
 - A) 75 99.45% by weight, in particular 94 98.9% by weight, of the carboxylic acid component A,

45

- B) 0.5 24.95% by weight, in particular 1 5.9% by weight, of the long-chain compounds with isolated C-C multiple bonds B,
- C) 0 24.45% by weight, in particular 0 4.9% by weight, of
 other copolymerizable monomers and
 - D) 0.05 5% by weight, in particular 0.1 2.5% by weight, of the crosslinker component D.
- 10 Particularly suitable as component A are acrylic acid, methacrylic acid or maleic anhydride, but also crotonic acid, 2-pentenoic acid, maleic acid, fumaric acid or itaconic acid.

Long-chain compounds with isolated C-C multiple bonds B mean
15 those with isolated acetylenic triple bonds and, in particular, those with isolated olefinic double bonds. "Isolated" means that when a plurality of such C-C multiple bonds are present they are not conjugated and do not interact with functional groups with π electron systems, eg. carboxyl or carbonyl groups, either.

Particularly suitable long-chain carboxylic acids (1) for component B are naturally occurring unsaturated fatty acids, for example oleic acid, nervonic acid, α-hydroxynervonic acid, elaidic acid, erucic acid, stearolic acid, palmitoleic acid, vaccenic acid, linoleic acid, linolenic acid, petroselinic acid, arachidonic acid or ricinoleic acid. Of these, C₁₄-C₂₄-monocarboxylic acids with 1 - 4 C-C multiple bonds, in particular olefinic double bonds, are preferred. The carboxylic acids (1) can be used in the form of the acid or as alkali metal salts, especially sodium or potassium salts, or as alkaline earth metal salts, in particular as calcium salts.

Esters of long-chain carboxylic acids (1) which are used are the C₁-C₄-alkyl esters such as the methyl, ethyl, n-propyl, n-butyl or 35 tert-butyl esters, eg. methyl oleate, the esters of long-chain C₁₄-C₂₄-alcohols with 1 - 4 C-C multiple bonds, in particular olefinic double bonds, such as oleyl oleate, sorbitan esters such as sorbitan monooleate or sesquioleate and the glycerol and polyglycerol esters, eg. mono-, di- and triglycerides such as glycer-40 ol trioleate, that is to say including naturally occurring fats (lipids).

Also suitable are amides of the carboxylic acids described and numerous amines, for example oleic acid diethanolamide, isoprop45 anolamide or dibutylamide.

Particularly suitable long-chain amines (2) for component B are aliphatic primary C_{14} - C_{24} -amines with 1 - 4 C-C multiple bonds, in particular olefinic double bonds, eg. oleylamine.

5 Long-chain alcohols (3) particularly used for component B are primary C_{14} — C_{24} —alcohols with 1 — 4 C—C multiple bonds, in particular olefinic double bonds, as well as esters thereof with saturated C_1 — C_4 —monocarboxylic acids such as formic acid, acetic acid, propionic acid or butyric acid. Examples of (3) are oleyl alcohol and oleyl acetate.

Likewise very suitable as component B are oils of natural origin, in particular oils of vegetable origin, as well as natural waxes and animal tallows, fats and greases which contain the said compounds (1) to (3). Suitable examples thereof are coconut, palm kernel, palm, peanut, soybean, rape, sunflower, igoba, olive, sesame, cottonseed, linseed, safflower, corn, castor or fish oil.

Examples of long-chain alkyl vinyl ethers (4) which may contain 20 up to 25, preferably up to 10, in particular up to 7, alkylene oxide units, eg. ethylene oxide, propylene oxide or butylene oxide units or mixtures thereof, incorporated are n-octyl vinyl ether, 2-ethylhexyl vinyl ether, n-nonyl vinyl ether, isononyl vinyl ether, n-decyl vinyl ether, n-dodecyl vinyl ether, n-tri-25 decyl vinyl ether, isotridecyl vinyl ether, n-tetradecyl vinyl ether, n-hexadecyl vinyl ether, n-octadecyl vinyl ether, n-eicosyl vinyl ether or octadecyl heptaethyleneoxy-vinyl ether.

C10-C25-alkyl vinyl ethers are particularly preferred.

30 Particularly suitable long-chain terminal and internal alkenes (5) are terminal C_{14} - C_{24} -alkenes (α -olefins). Examples of (5) are 1-tridecene, 1-tetradecene, 1-hexadecene, 1-octadecene, 1-eicosene, 1-tetracosene as well as C_{20}/C_{24} and C_{20}/C_{30} mixtures or cuts of the corresponding olefin fractions.

Examples of other copolymerizable monomers C suitable for slight modification of the copolymers used according to the invention are n-vinylpyrrolidone, n-vinylcaprolactam, C₁-C₁₈-alkyl (meth)acrylates, eg. methyl (meth)acrylate, ethyl (meth)acrylate or stearyl (meth)acrylate, (meth)acrylamide or N-(C₁-C₁₈ alk-yl)(meth)acrylamides, eg. N,N-dimethyl(meth)acrylamide, N-tert-butyl(meth)acrylamide or N-tert-octyl(meth)acrylamide, vinyl esters of C₁-C₁₈-carboxylic acids, eg. vinyl acetate, vinyl propionate, vinyl versatate, hydroxyalkylene mono(meth)acrylates with two to six carbon atoms in the alkylene chain or (meth)acrylates

of polyethylene glycol monomethyl and monoethyl ethers with

1-25 ethylene oxide units in the molecule, eg. ethyl diglycol acrylate.

Used as crosslinker component D are olefinically polyunsaturated 5 compounds such as, in particular, divinylbenzene, divinylethyleneurea, diallyltartaramide, methylenebisacrylamide, (meth)acrylates of polyfunctional alcohols such as trimethylolpropane, pentaerythritol, alkylene glycols with 2 - 6 carbon atoms in the alkylene group, polyethylene glycols or polypropylene glycols, allyl esters of (meth)acrylic acid, oleyl (meth)acrylate, oleyl(meth)acrylamide, trivinylcyclohexane, triallyltriazinetrione and allyl ethers of trimethylolpropane, pentaerythritol and sucrose with at least two allyl ether units per molecule. Pentaerythritol triallyl ether, pentaallylsucrose, allyl methaerylate, trimethylolpropane diallyl ether and methylenebisacrylamide are particularly preferred.

The copolymers used according to the invention can be prepared in principle by polymerizing the monomers A to D by all conventional 20 methods. A particularly suitable method of preparation is precipitation polymerization in which the monomers, but not the polymer, are soluble in the solvent system used. Suitable solvents are aromatic compounds such as toluene or xylene, halogenated compounds such as 1,1,1-trichloroethane or methylene chloride, as well as, in particular, semipolar solvents such as ketones with 3 - 6 carbon atoms and C₂-C₆-alkyl esters of formic and acetic acids, furthermore non-polar hydrocarbons, eg. cyclohexane or petroleum ether, as well as mixtures of these solvents. Also particularly suitable are aromatic and aliphatic hydrocarbons with 5 - 12 carbon atoms in the molecule.

The polymerization is carried out in the presence of a compound which forms free radicals, such as organic azo or peroxo compounds. Examples of suitable initiators are diacyl peroxides such as dilauroyl, didecanoyl and dioctanoyl peroxides or peresters such as tert-butyl peroctanoate, tert-butyl perpivalate, tert-amyl perpivalate or tert-butyl perneodecanoate as well as azo compounds such as dimethyl 2,2'-azobis(isobutyrate), 2,2'-azobis(isobutyronitrile) or 2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitrile).

It is possible to add a small amount of water, alcohols, protective colloids, emulsifiers or else relatively large amounts of a base, eg. potassium carbonate, to the polymerization mixture. The 45 molecular weight of the polymers can, if desired, be reduced by adding regulators to the polymerization mixture.

The polymerization process is preferably controlled so that the polymer results in the form of a fine-particle powder which is subjected, if required, to a suitable separation, drying or grinding process.

5

The aim of the use according to the invention of the copolymers described is in particular to employ these substances as thickeners, gel formers and emulsifiers for industrial, pharmaceutical and, in particular, cosmetic applications, for example in creams, lotions or gels. The described copolymers are very suitable for

- thickening aqueous systems to form thickened gels once the dispersed polymer has been sufficiently neutralized by adding a base such as triethanolamine, NaOH, KOH, 2-amino-2-methyl-1-propanol, 2-amino-2-methyl-1,3-propanediol, diisopropanolamine or tetrahy-
- 15 droxypropylethylenediamine. The polymers can be used in a similar way to prepare very stable emulsions from a water phase and an oil phase, in particular oil-in-water emulsions. Compared with conventional emulsifiers, in general smaller amounts of the polymer are required in order to obtain permanently stable emulsions.

20

The present invention furthermore relates to cosmetic preparations which contain the copolymers used according to the invention as thickeners or dispersants in the amounts customary for this purpose, ie. about 0.05 - 2% by weight.

25

Some of the copolymers used according to the invention are novel substances, and therefore the invention also relates to copolymers which are obtainable by free—radical polymerization of

- 30 A) 50 99.9% by weight of an olefinically unsaturated C_3-C_5 -monocarboxylic acid, of an olefinically unsaturated C_4-C_8 -dicarboxylic acid or of its anhydride or a mixture of such carboxylic acids or anhydrides with
- 35 B) 0.1 50% by weight of one or more long-chain compounds with isolated C-C multiple bonds from the group comprising
 - (1) mono— or polyunsaturated C₈—C₃₀-monocarboxylic acids which may have additional hydroxyl groups, as well as their alkali metal and alkaline earth metal salts, alkyl esters, amides, sorbitan esters, glycerol esters or polyglycerol esters,
 - (2) mono- or polyunsaturated aliphatic C_8-C_{30} -amines,

45

5

- (3) mono— or polyunsaturated C_8 — C_{30} —alcohols as well as their esters with saturated C_1 — C_4 —monocarboxylic acids, and
- (4) C₈-C₃₀-alkyl vinyl ethers which may contain up to 25 alkylene oxide units incorporated,
- C) 0 49.9% by weight of other copolymerizable monomers and
- D) 0 10% by weight of one or more compounds with at least two olefinically unsaturated groups in the molecule as crosslinkers.

The copolymers used according to the invention have a number of advantages. The chemical nature of the long-chain comonomers B

15 means that the hydrophobic portions of the polymer cannot be removed by hydrolysis; the particular thickening and dispersing action is therefore retained even under strongly hydrolytic conditions. The comonomers B moreover have a distinctly lower potential toxicity than, for example, the acrylate compounds discolosed in the prior art as comonomers.

The synthesis of the copolymers used according to the invention takes place surprisingly well although, on the one hand, alkyl vinyl ethers are known to be prone to cationic autopolymerization or hydrolysis in the presence of acidic compounds and, on the other hand, compounds with isolated olefinic double bonds, especially compounds with internal olefinic double bonds, are regarded as difficult to polymerize under free—radical conditions because under conventional conditions they can often be homopolymerized only inadequately or themselves are known to be regulating components in the polymerization of other monomers.

Examples

35 Unless otherwise indicated, percentage data are based on weight.

Example 1

1400 ml of 1,1,1-trichloroethane, 250 g of acrylic acid, 1.5 g of
40 pentaerythritol triallyl ether and 10 g of 1-octadecene were
stirred and flushed with nitrogen for 30 min in a 3 l flanged
flask. The mixture was heated to 80°C while stirring under a
stream of nitrogen and, after this temperature was reached,
100 ml of 1,1,1-trichloroethane and 0.4 g of dilauroyl peroxide

45 were run in over the course of 3 h. After a further 3 h, the
mixture was cooled, and the precipitated product was filtered

8

off, washed with 500 ml of 1,1,1-trichloroethane and dried at 60° C under reduced pressure.

To determine the gel viscosity, 1.0 g of the polymer was dis5 persed in 190 ml of water in a beaker. While stirring, 10 ml of a
10% strength triethanolamine solution were added. The viscosity
of the resulting gel was determined with a manual viscometer
(Haake VT-02) to be 8.0 Pa.s. It was evident when the gel was
spread on a glass plate that it was smooth and virtually free of
10 specks.

To check the emulsifiability, 0.4 g of the polymer was weighed into a beaker and dispersed in 30 ml of liquid paraffin. Then 100 ml of water and subsequently 4 ml of a 10% strength tri15 ethanolamine solution were added while stirring vigorously. The emulsion was homogenized in a dispersing unit at 8000 rpm for a few s. The viscosity was determined as above to be 17.6 Pa.s. The structure of the emulsion was assessed after 1 h by spreading on a glass plate. The long-term stability was determined by 20 introducing the emulsion into a 100 ml cylinder and evaluating after 14 d. At this time the emulsion showed no tendency to separate.

Examples 2 to 19

25

Examples 2 to 19 were carried out in a similar way. Table 1 shows the results.

30

35

Composition and viscosities of the copolymers of Examples 2 to 19

Table 1

_	-							
Viscosity [Pa.s]	Emulsion	17.5	19.5	19.0	19.5	12.0	18.5	18.0
Viscosit	Gel	21.5	22.0	23.0	24.6	13.5	25.0	22.5
Solvent	[ratio by vol.]	cyclohexane	cyclohexane	cyclohexane	cyclohexane	isopropyl acetate	ethyl acetate/cyclo- hexane (1:1)	ethyl acetate/cyclo- hexane (1:3)
Crosslinker D		1.5 g PETA	1.5 g PETA	1.5 g PETA	1.5 g PETA	1.5 g PETA	1.5 g PETA	1.5 g PETA
Comonomer B		10 g 1-hexadecene a)	10 g 1-octadecene	10 g mixture of 60% 1-eicosene and 40% 1-tetracosene	10 g mixture of C ₂₄ -C ₃₀ -1-alkenes of the approximate composition C ₂₆ H ₅₂	10 g 1-octadecene	10 g 1-octadecene	10 g 1-octadecene
EX.	No.	2	3	4	5	9	7	8

								_					10				 -
Viscosity [Pa.s]	Emulsion	18.0			19.0			11.5		17.0	14.0	7.8	3.7	16.0	16.0	16.0	14.1
Viscosit	Gel	20.5			21.0			12.0		19.0	17.5	12.3	5.2	19.0	20.0	19.0	18.5
Solvent	[ratio by vol.]	methyl ethyl	ketone/cyclo-	hexane (1:1)	cyclohexane			cyclohexane		cyclohexane	cyclohexane	cyclohexane	cyclohexane	cyclohexane	cyclohexane	cyclohexane	cyclohexane
Crosslinker D		1.5 g PETA			1.5 g	pentaally1-	sucrose	1.5 g allyl	methacrylate	2.0 g PETA	1.0 g PETA	0.5 g PETA	0.2 g PETA	1.5 g PETA	1.5 g PETA	1.5 g PETA	1.5 g PETA
Comonomer B		10 g 1-octadecene			10 g 1-octadecene			10 g 1-octadecene		10 g 1-octadecene	10 g 1-octadecene	10 g 1-octadecene	10 g 1-octadecene	40 g 1-octadecene	20 g 1-octadecene	5 g 1-octadecene	1.5 g 1-octadecene
Ex.	No.	6			10			11		12	13	14	15	16	17	18	19

250 g of acrylic acid were employed as component A in all of Examples 2 to 19.

PETA = Pentaerythritol triallyl ether

Half the quantity of acrylic acid was added dropwise over the course of 2 h only after 80°C had been reached. a)

Example 20

1400 ml of 1,1,1-trichloroethane, 250 g of acrylic acid, 1.5 g of 5 pentaerythritol triallyl ether and 10 g of oleic acid were stirred and flushed with nitrogen for 30 min in a 3 l flanged flask. The mixture was heated to 80°C while stirring under a stream of nitrogen and, after this temperature was reached, 100 ml of 1,1,1-trichloroethane and 0.4 g of dilauroyl peroxide were run in over the course of 3 h. After a further 3 h, the mixture was cooled, and the precipitated product was filtered off, washed with 500 ml of 1,1,1-trichloroethane and dried at 60°C under reduced pressure.

15 To determine the gel viscosity, 1.0 g of the polymer was dispersed in 190 ml of water in a beaker. While stirring, 10 ml of a 10% strength triethanolamine solution were added. The viscosity of the resulting gel was determined with a manual viscometer (Haake VT-02) to be 8.0 Pa.s. It was evident when the gel was 20 spread on a glass plate that it was smooth and virtually free of specks.

To check the emulsifiability, 0.4 g of the polymer was weighed into a beaker and dispersed in 30 ml of liquid paraffin. Then

25 100 ml of water and subsequently 4 ml of a 10% strength triethanolamine solution were added while stirring vigorously. The emulsion was homogenized in a dispersing unit at 8000 rpm for a few s. The viscosity was determined as above to be 7.6 Pa.s. The structure of the emulsion was assessed after 1 h by spreading on a glass plate. The long-term stability was determined by introducing the emulsion into a 100 ml cylinder and evaluating after 14 d. At this time the emulsion showed no tendency to separate.

35 Examples 21 to 61

Examples 21 to 61 were carried out in a similar way. Table 2 shows the results.

Composition and viscosities of the copolymers of Examples 21 to 61

Table 2

FX.	Comonomer B	Crosslinker D	Soluon+	0000+100		
, C		7 1000000000000000000000000000000000000	ratio by	reaction remp.	VISCOSICY [Fa.s]	ַרְאַבָּאַן װְיִיוּ
•			vol.]	[2]	Tee	Emulsion
21	20 g erucic acid	1.5 g PETA	1,1,1-tri- chloroethane	80	10.2	5.2
22	20 g oleic acid	1.5 g PETA	1,1,1-tri- chloroethane	80	9.1	6.9
23	20 g oleyl alcohol	1.5 g PETA	1,1,1-tri- chloroethane	08	6.5	3.8
24	20 g oleylamine	1.5 g PETA	1,1,1-tri- chloroethane	80	8.5	11.3
25	20 g methyl oleate	1.5 g PETA	1,1,1-tri- chloroethane	08	9.1	7.9
56	20 g oleyl acetate	1.5 g PETA	1,1,1-tri- chloroethane	80	8.6	8.7
27	20 g linoleic acid	1.5 g PETA	1,1,1-tri- chloroethane	08	4.3	2.5
28	14 g oleic acid	1.5 g PETA	cyclohexane	08	15.1	0.6
58	14 g olive oil	1.5 g PETA	cyclohexane	80	19.0	13.4

Ex.	Comonomer B	Crosslinker D	Solvent	Reaction temp.	Viscosity [Pa.s]	[Pa.s]
No.			<pre>[ratio by vol.]</pre>	[%]	Gel	Emulsion
30	14 g rape oil	1.5 g PETA	cyclohexane	80	12.6	7.4
31	14 g linseed oil	1.5 g PETA	cyclohexane	80	2.8	2.9
32	14 g sunflower oil	1.5 g PETA	cyclohexane	80	15.3	9.2
33	14 g soybean oil	1.5 g PETA	cyclohexane	80	12.7	6.7
34	14 g oleic acid	1.5 g PETA	ethyl acetate/ cyclohexane (1:3)	80	14.3	8.6
35	14 g oleic acid	1.5 g PETA	ethyl acetate/cyclohexane(1:1)	08	12.9	8.4
36	14 g oleic acid	1.5 g PETA	ethyl acetate	08	11.8	7.9
37	14 g oleic acid	1.5 g PETA	isopropyl acetate	08	13.1	9.1
38	14 g oleic acid	1.5 g PETA	methyl ethyl ketone/cyclo- hexane (1:2)	08	11.2	6.2
39	14 g oleic acid	1.5 g PETA	n-hexane	80 (under 1.5 bar)	13.3	7.0

Ex.	Comonomer B	Crosslinker D	Solvent	Reaction temp.	Viscosity	[Pa.s]
No.			[ratio by vol.]	[00]	Gel	Emulsion
40	14 g oleic acid	1.5 g pentaallyl- sucrose	cyclohexane	80	13.2	8.1
41	14 g oleic acid	1.5 g allyl methacrylate	cyclohexane	80	0.6	6.7
42	14 g oleic acid	1.5 g trimethylol- propane diallyl ether	cyclohexane	80	10.1	4.9
43	14 g oleic acid	0.3 g methylenebis- acrylamide	cyclohexane	80	4.9	3.2
44	14 g oleic acid	1.8 g PETA	cyclohexane	08	10.8	6.7
45	14 g oleic acid	1.2 g PETA	cyclohexane	08	14.7	9.1
46	14 g oleic acid	0.9 g PETA	cyclohexane	08	11.1	7.2
47	14 g oleic acid	0.6 g PETA	cyclohexane	08	7.4	4.3
48	14 g oleic acid	0.3 g PETA	cyclohexane	80	5.2	3.6
49	14 g oleic acid		cyclohexane	08	2.2	2.9

Ex.	Comonomer B	Crosslinker D	Solvent	Reaction temp.	Viscosity [Pa.s	[Pa.s]
No.			<pre>[ratio by vol.]</pre>	[%]	Gel	Emulsion
20	40 g oleic acid	1.5 g PETA	cyclohexane	08	12.5	8.3
51	10 g oleic acid	1.5 g PETA	cyclohexane	08	12.9	14.3
52	6 g oleic acid	1.5 g PETA	cyclohexane	80	11.7	9.2
53	14 g oleic acid	1.5 g PETA	cyclohexane	08	11.3	5.1
54	14 g oleic acid	1.5 g PETA	cyclohexane	80 a)	14.1	7.7
55	14 g oleic acid	1.5 g PETA	cyclohexane	(q 08	12.5	8.6
26	14 g oleic acid	1.5 g PETA	cyclohexane	08 د)	9.2	10.1
57	14 g oleic acid	1.5 g PETA	cyclohexane	(p 09	10.0	7.2
58	20 g oleyl alcohol	1.5 g PETA e)	1,1,1-tri- chloroethane	08	16.2	11.4
59	20 g oleyl alcohol 2 g TGO	1.5 g PETA	1,1,1-tri- chloroethane	08	19.1	10.5
09	20 g oleyl alcohol	1.5 g PETA f)	1,1,1-tri- chloroethane	80	11.9	4.9
61	20 g oleyl alcohol	1.5 g PETA 9)	1,1,1-tri- chloroethane	80	11.7	6.3

250 g of acrylic acid were employed as component A in all of Examples 21 to 61.

PETA = Pentaerythritol triallyl ether,

က = Dioleyl ester of a polyglycerol ether with a degree of polymerization of

a) 0.2 g dilauroyl peroxide as initiator

b) 1.2 g dilauroyl peroxide as initiator

c) 0.6 g dimethyl 2,2'-azobis(isobutyrate) as initiator

0.4 g tert-butyl perneodecanoate as initiator

(q)

2 g styrene/maleic anhydride copolymer (90:10/ M_{W} =2000) added

10 g potassium carbonate added

) 2 g water added

Example 62

1400 ml of 1,1,1-trichloroethane, 250 g of acrylic acid, 1.5 g of 5 pentaerythritol triallyl ether and 10 g of octadecyl vinyl ether were stirred and flushed with nitrogen for 30 min in a 3 l flanged flask. The mixture was heated to 80°C while stirring under a stream of nitrogen and, after this temperature was reached, 100 ml of 1,1,1-trichloroethane and 0.4 g of dilauroyl peroxide were run in over the course of 3 h. After a further 3 h, the mixture was cooled, and the precipitated product was filtered off, washed with 500 ml of 1,1,1-trichloroethane and dried at 60°C under reduced pressure.

15 To determine the gel viscosity, 1.0 g of the polymer was dispersed in 190 ml of water in a beaker. While stirring, 10 ml of a 10% strength triethanolamine solution were added. The viscosity of the resulting gel was determined with a manual viscometer (Haake VT-02) to be 10.0 Pa.s. It was evident when the gel was spread on a glass plate that it was smooth and virtually free of specks.

To check the emulsifiability, 0.4 g of the polymer was weighed into a beaker and dispersed in 30 ml of liquid paraffin. Then

25 100 ml of water and subsequently 4 ml of a 10% strength triethanolamine solution were added while stirring vigorously. The emulsion was homogenized in a dispersing unit at 8000 rpm for a few s. The viscosity was determined as above to be 8.0 Pa.s. The structure of the emulsion was assessed after 1 h by spreading on a glass plate. The long-term stability was determined by introducing the emulsion into a 100 ml cylinder and evaluating after 14 d. At this time the emulsion showed no tendency to separate.

35 Examples 63 to 75

Examples 63 to 75 were carried out in a similar way. Table 3 shows the results.

Composition and viscosities of the copolymers of Examples 63 to 75

Ex.	Comonomer B	Crosslinker D	Solvent	Viscosity [Pa.s	/ [Pa.s]
No.			[ratio by vol.]	Gel	Emulsion
63	<pre>10 g octadecyl vinyl ether</pre>	1.5 g PETA	cyclohexane	19.0	10.0
64	10 g dodecyl vinyl ether	1.5 g PETA	cyclohexane	15.0	10.0
65	<pre>10 g octadecyl heptaethylenoxy- vinyl ether</pre>	1.5 g PETA	cyclohexane	15.0	8.5
99	10 g octadecyl vinyl ether	1.5 g PETA	isopropyl acetate	13.0	11.0
29	10 g octadecyl vinyl ether	1.5 g PETA	ethyl acetate/ cyclohexane (1:1)	16.0	8.0
89	10 g octadecyl vinyl ether	1.5 g pentaallylsucrose	cyclohexane	21.0	13.0
69	10 g octadecyl vinyl ether	1.5 g allyl methacrylate	cyclohexane	12.0	9.5
70	10 g octadecyl vinyl ether	2.0 g PETA	cyclohexane	17.0	12.0
71	10 g octadecyl vinyl ether	1.0 g PETA	cyclohexane	16.5	14.0

able 3

Ex.	Comonomer B	Crosslinker D	Solvent	Viscosity [Pa.s]	/ [Pa.s]
No.			[ratio by vol.]	Gel	Emulsion
72	<pre>10 g octadecyl vinyl ether</pre>	0.5 g PETA	cyclohexane	12.5	7.0
73	20 g octadecyl vinyl ether	1.5 g PETA	cyclohexane	14.0	0.6
74	5 g octadecyl vinyl ether	1.5 g PETA	cyclohexane	28.0	16.0
75	1.5 g octadecyl vinyl ether	1.5 g PETA	cyclohexane	21.0	15.0

250 g of acrylic acid were employed as component A in all of Examples 63 to 75. PETA = Pentaerythritol triallyl ether

We claim:

10

15

20

30

40

45

- The use of copolymers obtainable by free—radical polymerization of
 - A) 50 99.9% by weight of an olefinically unsaturated C_3-C_5 -monocarboxylic acid, of an olefinically unsaturated C_4-C_8 -dicarboxylic acid or of its anhydride or a mixture of such carboxylic acids or anhydrides with
 - B) 0.1 50% by weight of one or more long-chain compounds with isolated C-C multiple bonds from the group comprising
 - (1) mono— or polyunsaturated C₈—C₃₀—monocarboxylic acids which may have additional hydroxyl groups, as well as their alkali metal and alkaline earth metal salts, alkyl esters, amides, sorbitan esters, glycerol esters or polyglycerol esters,
 - (2) mono- or polyunsaturated aliphatic C₈-C₃₀-amines,
- (3) mono— or polyunsaturated C_8 — C_{30} —alcohols as well as their esters with saturated C_1 — C_4 —monocarboxylic acids,
 - (4) C_8-C_{30} -alkyl vinyl ethers which may contain up to 25 alkylene oxide units incorporated, and
 - (5) terminal or internal C₁₃-C₃₀-alkenes,
 - C) 0 49.9% by weight of other copolymerizable monomers and
- 35 D) 0 10% by weight of one or more compounds with at least two olefinically unsaturated groups in the molecule as crosslinkers,

as thickeners or dispersants.

- 2. The use of copolymers as claimed in claim 1, which are obtainable by free—radical polymerization of
 - A) 75 99.45% by weight of carboxylic acid component A,

20

- B) 0.5 24.95% by weight of the long-chain compounds with isolated C—C multiple bonds B,
- C) 0 24.45% by weight of other copolymerizable monomers and
 - D) 0.05 5% by weight of the crosslinker component D.
- 3. The use of copolymers as claimed in claim 1 or 2, prepared using acrylic acid, methacrylic acid or maleic anhydride as component A.
- 4. The use of copolymers as claimed in claims 1 to 3, prepared using as component B one or more long-chain compounds with isolated olefinic double bonds from the group comprising
 - (1) mono— to tetraunsaturated C_{14} — C_{24} —monocarboxylic acids as well as their alkali metal and alkaline earth metal salts, C_1 — C_4 —alkyl esters, glycerol esters or polyglycerol esters,
 - (2) mono— to tetraunsaturated aliphatic primary $C_{14}-C_{24}$ -amines,
- 25 (3) mono— to tetraunsaturated primary C_{14} — C_{24} —alcohols as well as their esters with saturated C_1 — C_4 —monocarboxylic acids,
- (4) C₁₀-C₂₅-alkyl vinyl ethers which may contain up to
 10 alkylene oxide units incorporated, and
 - (5) terminal C₁₄-C₂₄-alkenes.
- 5. The use of copolymers as claimed in claims 1 to 4, prepared using as component D allyl ethers of pentaerythritol, trimethylolpropane or sucrose with at least two allyl ether units in the molecule as well as allyl methacrylate, oleyl (meth)acrylate or methylenebisacrylamide.
- **40** 6. The use of copolymers as claimed in claim 1 as thickeners or dispersants in cosmetic preparations.
 - 7. The use of copolymers as claimed in claim 1 as thickeners or dispersants in pharmaceutical preparations.
 - 8. A copolymer obtainable by free-radical polymerization of

A 27 A

5

15

20

25

- A) 50 99.9% by weight of an olefinically unsaturated C_3-C_5 -monocarboxylic acid, of an olefinically unsaturated C_4-C_8 -dicarboxylic acid or of its anhydride or a mixture of such carboxylic acids or anhydrides with
- B) 0.1 50% by weight of one or more long-chain compounds with isolated C-C multiple bonds from the group comprising
- (1) mono— and polyunsaturated C₈—C₃₀-monocarboxylic acids which may have additional hydroxyl groups, as well as their alkali metal and alkaline earth metal salts, alkyl esters, amides, sorbitan esters, glycerol esters or polyglycerol esters,
 - (2) mono- and polyunsaturated aliphatic C_8-C_{30} -amines,
 - (3) mono— and polyunsaturated C_8-C_{30} -alcohols as well as their esters with saturated C_1-C_4 -monocarboxylic acids,
 - (4) C₈-C₃₀-alkyl vinyl ethers which may contain up to 25 alkylene oxide units incorporated,
 - C) 0 49.9% by weight of other copolymerizable monomers and
- D) 0 10% by weight of one or more compounds with at least two olefinically unsaturated groups in the molecule as crosslinkers.
 - 9. A cosmetic or pharmaceutical preparation containing copolymers as claimed in claims 1 to 5 as thickeners and dispersants in the amounts customary for this purpose.

Abstract of the Disclosure: The use of copolymers obtainable by free—radical polymerization of

- 5 A) 50 99.9% by weight of an olefinically unsaturated C_3-C_5 -monocarboxylic acid, of an olefinically unsaturated C_4-C_8 -dicarboxylic acid or of its anhydride or a mixture of such carboxylic acids or anhydrides with
- 10 B) 0.1 50% by weight of one or more long-chain compounds with isolated C-C multiple bonds from the group comprising
 - (1) mono— or polyunsaturated C₈—C₃₀-monocarboxylic acids which may have additional hydroxyl groups, as well as their alkali metal and alkaline earth metal salts, alkyl esters, amides, sorbitan esters, glycerol esters or polyglycerol esters,
 - (2) mono— or polyunsaturated aliphatic C₈-C₃₀-amines,
- 20 (3) mono— or polyunsaturated C_8-C_{30} -alcohols as well as their

esters with saturated C1-C4-monocarboxylic acids,

- (4) C₈-C₃₀-alkyl vinyl ethers which may contain up to 25 alkylene oxide units incorporated, and
 - (5) terminal and internal C₁₃-C₃₀-alkenes,
- C) 0-49.9% by weight of other copolymerizable monomers and 30
 - D) 0 10% by weight of one or more compounds with at least two olefinically unsaturated groups in the molecule as crosslinkers,
- 35 as thickeners or dispersants, especially in cosmetic and pharmaceutical preparations.

40